

JP-A-2000-273262
published on October 3, 2000

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273262

(P2000-273262A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 33/12		C 0 8 L 33/12	4 J 0 0 2
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	4 J 0 2 6
265/06		265/06	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/62		C 0 8 G 18/62	4 J 0 3 6
59/40		59/40	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-76855

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系プラスチック組成物

(57) 【要約】

【課題】 プラスチックゾルにおいて反応性官能基を導入して塗膜に架橋を形成させようとする際に発生する弊害を解決し、改良された貯蔵安定性と塗膜物性を実現するアクリル系プラスチックゾル。とりわけ充填剤を配合した場合においても十分な塗膜物性が得られ、実用化において利用価値の高いアクリル系プラスチックゾル。

【解決手段】 (A) コア部に反応性官能基 (F1) を含有し、かつ200℃以下においてこれと反応し得る反応性官能基 (F1) とは異なる反応性官能基を含有しないコアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子；

(B) 可塑剤；(C) 200℃以下で反応性官能基 (F1) と反応し得る反応性官能基 (F2) を分子内に2個以上含有し、かつ可塑剤 (B) に溶解または分散し得る有機化合物；を必須成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) コア部に反応性官能基 (F1) を含有し、かつ200℃以下においてこれと反応し得る反応性官能基 (F1) とは異なる反応性官能基を含有しないコアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子；

(B) 可塑剤； (C) 200℃以下で前記反応性官能基 (F1) と反応し得る反応性官能基 (F2) を分子内に2個以上含有し、かつ前記可塑剤 (B) に溶解または分散し得る有機化合物；を必須成分とすることを特徴とするアクリル系プラスチック組成物。

【請求項2】 前記 (A) コアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子は、その平均一次粒子径が400nm以上であり、かつコア部とシェル部の比率がこれらを形成するモノマーのモル比率に換算してコア部/シェル部=30/70~70/30であることを特徴とする請求項1記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項3】 前記反応性官能基 (F1) と前記反応性官能基 (F2) の組合せが、(F1) + (F2) がこの順番で {エポキシ基+アミノ基、エポキシ基+カルボキシル基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、β-ケトエステル基+エポキシ基、カルボキシル基+エポキシ基、水酸基+ブロックイソシアネート基、水酸基+エポキシ基} のいずれかであることを特徴とする請求項1または2記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項4】 反応性官能基 (F1) と反応性官能基 (F2) の組合せが、(F1) + (F2) がこの順番で {エポキシ基+アミノ基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、水酸基+ブロックイソシアネート基} のいずれかであることを特徴とする請求項3記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項5】 前記 (A) コアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子のコア部を形成するモノマー組成について、反応性官能基 (F1) を含有するモノマーの量が、コア部を形成するモノマーの総量に対して0.1~10.0mol%であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項6】 前記 (A) アクリル系重合体粒子のコア部およびシェル部を形成するモノマーがそれぞれ下記のモノマー混合物 (Mc) および (Ms) であり、かつ、(Mc) と (Ms) のモル比が (Mc) / (Ms) = 30/70~70/30であり、前記 (B) 可塑剤の主成分がC6~C10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のアクリル系プラスチック組成物。(Mc) 合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート：20~84.9mol%

C2~C8脂肪族及び/又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル：15~79.9mol%

反応性官能基 (F1) を含有するモノマー：0.1~1

0.0mol%

その他の共重合可能なモノマー：20mol%以下

(Ms) 合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート：50~95mol%

C2~C8脂肪族及び/又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル：5~50mol%

その他の共重合可能なモノマー：20mol%以下

【請求項7】 前記 (A) アクリル系重合体粒子のコア部およびシェル部を形成するモノマーがそれぞれ下記のモノマー混合物 (Mc) および (Ms) であり、かつ、

(Mc) と (Ms) のモル比が (Mc) / (Ms) = 30/70~70/30であり、前記可塑剤 (B) の主成分がC8~C9の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項4記載のアクリル系プラスチック組成物。(Mc) 合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート：20~69.9mol%

n-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はi-ブチル(メタ)アクリレート：30~79.9mol%

エポキシ基または水酸基またはβ-ケトエステル基含有モノマー：0.1~10.0mol%

その他の共重合可能なモノマー：20mol%以下

(Ms) 合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート：60~95mol%

n-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はi-ブチル(メタ)アクリレート：5~40mol%

その他の共重合可能なモノマー：20mol%以下

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可塑剤に熱可塑性重合体粒子を分散させたプラスチックに関する。詳しくは、燃焼時に有毒なガス等を発生せない非塩素系プラスチックに関する。さらに詳しくは、貯蔵安定性や塗膜強度など優れた物性を実現するアクリル系プラスチックに関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性重合体粒子を可塑剤に分散させて成るプラスチックは、優れた加工性と塗膜物性を活かして多岐にわたる産業分野において利用されてきた。特に塩化ビニル系重合体を用いたプラスチックは塩化ビニル系ゾル(以下塩ビゾルと略)として知られ、プラスチックと言えば塩ビゾルのことを指すほど広く普及し、壁紙、自動車、床材、塗料、玩具、雑貨など幅広い産業分野において多量に使用されている。ところが近年、塩化ビニル系重合体を焼却する際に発生する塩化水素ガスやダイオキシン等が環境に及ぼす悪影響が社会的に問題視されるに至り、塩ビゾルの代替材料に対する要求が高まってきた。そこでアクリル系重合体粒子を可塑剤に分散させたアクリル系プラスチック(以下アクリルゾルと略)が開発されるようになり注目を集めている。アクリ

30 【発明の属する技術分野】本発明は、可塑剤に熱可塑性重合体粒子を分散させたプラスチックに関する。詳しくは、燃焼時に有毒なガス等を発生せない非塩素系プラスチックに関する。さらに詳しくは、貯蔵安定性や塗膜強度など優れた物性を実現するアクリル系プラスチックに関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性重合体粒子を可塑剤に分散させて成るプラスチックは、優れた加工性と塗膜物性を活かして多岐にわたる産業分野において利用されてきた。特に塩化ビニル系重合体を用いたプラスチックは塩化ビニル系ゾル(以下塩ビゾルと略)として知られ、プラスチックと言えば塩ビゾルのことを指すほど広く普及し、壁紙、自動車、床材、塗料、玩具、雑貨など幅広い産業分野において多量に使用されている。ところが近年、塩化ビニル系重合体を焼却する際に発生する塩化水素ガスやダイオキシン等が環境に及ぼす悪影響が社会的に問題視されるに至り、塩ビゾルの代替材料に対する要求が高まってきた。そこでアクリル系重合体粒子を可塑剤に分散させたアクリル系プラスチック(以下アクリルゾルと略)が開発されるようになり注目を集めている。アクリ

ルゾルは塩ビゾルと同等の形態、作業性、加工性を有するという点で、塩ビゾルの代替材料として有力視されている。しかし、従来のアクリルゾルを加熱して得られる塗膜は、強度や耐久性、ゴム弾性等の点で塩ビゾルに劣っており、工業的に実用化するためにはこれらの塗膜物性をさらに改良する必要があった。

【0003】塗膜物性を改良するために、アクリルゾルを成膜させる時の熱を利用して架橋反応を形成させる方法が幾つか提案されている。例えば特開平6-322218号公報では、カルボキシ基、エポキシ基、メチロール基、エーテル化メチロール基などの反応性官能基を含有するアクリル重合体粒子と、これと反応することのできる化合物、例えば、液状エポキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリアミドアミン化合物などを架橋剤として可塑剤とともに配合することにより、耐クリープ性など塗膜物性の改良効果が得られると提案されている。この公報記載の発明では、上記の反応性官能基をアクリル重合体粒子のシェル部に存在させることを特徴としている。また特開平7-157622号公報では、カルボキシ基やアミド基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、メチロール基、エーテル化メチロール基などの反応性の官能基を有するアクリル重合体粒子と、これと反応することのできる重合体を架橋剤として可塑剤とともに配合することにより、耐クリープ性など塗膜物性の改良効果が得られると提案されている。特表平8-510277号公報及び特開平7-25953号公報では、ゲル化温度において重合体と架橋反応に加わるることのできる化合物を配合したプラスチックゾルが提案されている。しかし、ここでは具体的にどのような化合物あるいは官能基をどのような形態で用いることが効果的なのか明確にされていない。また実際には、単にゲル化温度において反応する官能基を含有した重合体と化合物を配合しただけでは、効果的な架橋結合の形成は進行せず、より厳密な条件設定をしなければ塗膜物性の改良効果は得られないのが実状である。

【0004】これらの公報により提案された方法における共通点は、重合体粒子の全体もしくは表層部（シェル部）に反応性官能基を含有させ、可塑剤中に存在する反応性化合物と架橋させようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの公報により提案された方法には幾つかの重大な問題点が含まれている。問題点の第1は、反応性官能基が重合体粒子の表層部に存在していることである。このため、可塑剤中に溶解もしくは分散された形態で配合されている硬化剤化合物に対して直接に露出された状態で存在しており、プラスチックゾルの貯蔵中に徐々に反応が進行して経時的に増粘もしくは著しい場合にはゲル化してしまう。即ち、プラスチックゾルとしての貯蔵安定性にきわめて劣るということである。このような経時的増粘はプラス

チックゾルを配合した後にすぐに加熱成膜まで完了してしまうというごく特殊な場合を除いては使用できず、きわめて実用性に乏しい。一般的にプラスチックゾルに要求される貯蔵安定性のレベルは、35℃あるいは40℃、ときには、それ以上に及ぶ温度環境において、1週間から10日、もしくは1ヶ月に及ぶ長期間にわたって増粘の程度が初期粘度に比べて数十%以内という極めて厳しいものである。プラスチックゾルの貯蔵安定性が不足する場合、プラスチックゾルを製造および供給する配管などの内部でゲル化してしまい、製造ラインを停止させる等の異常事態につながる。また経時的な増粘が大きい場合、当然のことながら塗工などの作業に安定性や再現性が得られず、安定した工程管理を行うことが不可能になる。このように、貯蔵安定性に劣るプラスチックゾルは塩ビゾルの代替材料にはなり得ず、産業上の利用価値は低い。逆に、貯蔵安定性を重視して反応性官能基の反応性を抑制した場合、加熱したときの架橋結合の形成が不十分になり、本来期待されるべき架橋導入の効果が稀薄になってしまう。結局のところ、上記公報により提案された方法では、プラスチックゾルの貯蔵安定性と加熱時の高い反応性を両立することは困難である。

【0006】問題点の第2は、架橋速度が速すぎるためにプラスチックゾルの本質である熱可塑性重合体粒子の熱溶解という過程が十分に行われないということである。実際に上記公報に従って反応性官能基を含有する重合体粒子を製造し、これにより得られるプラスチックゾルを加熱して塗膜を形成してその物性を測定すると、反応性官能基を含有させない場合に比べて強度や伸度などはむしろ低下する。特に注目すべきは、プラスチックゾルに充填剤を配合した場合において塗膜物性が著しく低下することであり、甚だしい場合には成膜自体が進行しない場合すらあることが判明した。反応性官能基を導入したにもかかわらず塗膜物性が低下する理由として、重合体粒子の熱溶解の速度と、反応性官能基の反応速度とのバランスが適切に制御されていないことが指摘される。プラスチックゾルの成膜とは、加熱により熱可塑性重合体粒子が可塑剤を吸収する速度が飛躍的に加速され、最終的には可塑剤に溶解し、均一となることにより高分子鎖の物理的な絡み合いが発生し、強靱な連続塗膜を形成するというものである。ここで理想的に架橋反応を進行させようとするれば、当然のことながら重合体粒子の溶解が完全に進行した後に架橋結合を形成せしめるべきである。

【0007】しかるに上記公報により提案された方法では、反応性官能基が重合体粒子の表層部に存在しているため、重合体粒子が溶解するまでもなく直ちに可塑剤中の架橋剤と反応し、架橋結合を形成してしまう。或いは、個々の重合体粒子の中に互いに反応し得る反応性官能基が共存しているため、重合体粒子が膨潤を開始した時点で直ちに粒子内部で架橋結合が形成されてしまう。特にこの挙動が顕著なのは上記公報において提案されて

いる自己架橋性の官能基、即ち、メチロール基、エーテル化メチロール基などを用いた場合である。この場合には重合体粒子が溶融してから官能基が架橋することはまったく期待できず、殆ど定量的に粒子内部で架橋反応が進行してしまう。このように、重合体粒子がまだその形態をとどめているうちに架橋結合が形成された重合体粒子は、それ以上どんなに加熱を加えても可塑剤を吸収して膨潤したり、さらには熱溶融したりすることができず、高分子鎖が均一に絡み合った良質な連続塗膜を形成することができない。こうした成膜不良はプラスチックの基本的な挙動から期待される塗膜物性を著しく損なうことは明らかである。

【0008】上記公報で提案された方法において観察される、充填剤を多く配合するほど成膜状態が不良となるという挙動も、上述したような機構から容易に説明される。即ち、充填剤含有量が多いほど、重合体に期待されるバインダーとしての性能は重要であり、高分子鎖の絡み合いの度合いが高いことが必要である。つまり溶融状態が十分に長い時間保持されることにより、溶融した重合体分子が充填剤の空隙を十分に埋めることができ、バインダーとしての性能向上につながる。しかるに上記公報により提案された方法では、加熱すると重合体粒子の溶融を待たずにただちに架橋反応が進行し、重合体粒子の熱溶融を抑制し、充填剤の空隙を十分に埋めるほどの重合体分子の分子運動ができないため、著しい成膜不良を起こすと考えられる。現在の塩ビソルの用途を見るに、殆どの用途においてコスト低減や硬度の向上、あるいは用途によっては重量化等の多種多様な目的のために、炭酸カルシウムなどの充填剤を多量に配合するのが一般的である。したがって充填剤を配合した場合に塗膜強度が著しく低下することは甚だ不都合であり、産業的な利用価値はきわめて低い。

【0009】以上のように、反応性官能基の導入は、適切に利用されれば塗膜物性の改良に効果的であると予測されるにもかかわらず、これまでに提案されてきた方法では、①プラスチックの貯蔵安定性の低下、②重合体粒子の熱溶融不足による塗膜物性の低下、という大きな弊害を有しており、改良効果が得られないものであった。

【0010】他にも反応性の化合物をプラスチックに配合する例として、例えば、特表平6-506710号公報や特開平5-279539号公報等により接着付与剤を配合することが提案されている。しかし、これらの公報により提案されている技術の主旨は、接着性の化合物を配合することにより基材との反応性を付与する点にあり、重合体との反応性に対する考慮はなされていない。したがって加熱後の塗膜における架橋結合形成を意図するものではなく、塗膜の強伸度やゴム弾性等の物性において改良効果を得られるものではない。

【0011】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、プラスチックにおいて反応性官能基を導入し

て塗膜に架橋を形成させようとする際に発生していた上記の弊害①②を解決し、改良された貯蔵安定性と塗膜物性を実現するアクリル系プラスチックを提案するものである。とりわけ充填剤を配合した場合においても十分な塗膜物性が得られ、工業的な実用化において利用価値の高いアクリル系プラスチックを提案するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、プラスチックにおいて互いに反応し得る官能基が存在する場合、その反応速度は官能基どうしの化学的な反応速度よりも官能基の存在場所によって大きく支配されることを見出した。その結果、互いに反応し得る異なる反応性官能基(F1)および(F2)について、一方の反応性官能基(F1)を重合体粒子の中心部即ち、コア部に存在させ、かつ他方の反応性官能基(F2)を可塑剤中に溶解または分散させた状態で存在させることにより、重合体粒子の熱溶融の速度と架橋反応の形成速度とのバランスを最適化することに成功した。さらに反応性官能基の組合せを詳細に検討し、反応速度や安定性などの観点から、エポキシ基、β-ケトエステル基、水酸基を重合体粒子のコア部に存在させ、同時にアミノ基、ブロックイソシアネート基を分子内に2個以上含有する化合物を可塑剤中に溶解または分散させた状態で存在させることが特に好ましく、塗膜の強伸度、ゴム弾性などにおいて明らかな改良効果があることを見出し、本発明に至った。

【0013】即ち、本発明のアクリル系プラスチック組成物は、(A)コア部に反応性官能基(F1)を含有し、かつ200℃以下においてこれと反応し得る反応性官能基(F1)とは異なる反応性官能基を含有しないコアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子；(B)可塑剤；(C)200℃以下で前記反応性官能基(F1)と反応し得る反応性官能基(F2)を分子内に2個以上含有し、かつ前記可塑剤(B)に溶解または分散し得る有機化合物；を必須成分とすることを特徴とするものである。ここで、(A)コアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子は、その平均一次粒子径が400nm以上であり、かつコア部とシェル部の比率がこれらを形成するモノマーのモル比率に換算してコア部/シェル部=30/70~70/30であることが望ましい。反応性官能基(F1)と反応性官能基(F2)の組合せとしては、(F1)+(F2)がこの順番で{エポキシ基+アミノ基、エポキシ基+カルボキシル基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、β-ケトエステル基+エポキシ基、カルボキシル基+エポキシ基、水酸基+ブロックイソシアネート基、水酸基+エポキシ基}のいずれかであることが望ましく、なかでも、エポキシ基+アミノ基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、水酸基+ブロックイソシアネート基のいずれかが望ましい。

【0014】(A) コアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子のコア部を形成するモノマー組成は、反応性官能基(F1)を含有するモノマーの量が、コア部を形成するモノマーの総量に対して0.1~10.0mol%であることが望ましい。特に、(A)アクリル系重合体粒子のコア部およびシェル部を形成するモノマーがそれぞれ下記のモノマー混合物(Mc)および(Ms)であり、かつ、(Mc)と(Ms)のモル比が(Mc)/(Ms)=30/70~70/30であり、(B)可塑剤の主成分がC6~C10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることが望ましい。(Mc)合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート:20~84.9mol%
C2~C8脂肪族及び/又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル:15~79.9mol%
反応性官能基(F1)を含有するモノマー:0.1~10.0mol%

その他の共重合可能なモノマー:20mol%以下
(Ms)合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート:50~95mol%
C2~C8脂肪族及び/又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル:5~50mol%

その他の共重合可能なモノマー:20mol%以下

【0015】中でも、(B)可塑剤の主成分がC8~C9の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであり、下記のモノマー混合物(Mc)および(Ms)であることが望ましい。(Mc)合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート:20~69.9mol%
n-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はi-ブチル(メタ)アクリレート:30~79.9mol%
エポキシ基または水酸基またはβ-ケトエステル基含有モノマー:0.1~10.0mol%

その他の共重合可能なモノマー:20mol%以下
(Ms)合計を100mol%とし、

メチルメタクリレート:60~95mol%
n-ブチル(メタ)アクリレート及び/又はi-ブチル(メタ)アクリレート:5~40mol%

その他の共重合可能なモノマー:20mol%以下

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者らの研究によれば、プラスチックにおいて、互いに反応し合う官能基が存在する場合、これらの反応速度は官能基が存在する場所によって大きく支配される。詳細には、[1]互いに反応し合う官能基がともにコア部もしくはシェル部に共存する場合、最も速く反応する。[2]互いに反応し合う官能基がコア部とシェル部とに別個に局在する場合、反応速度は[1]よりもやや低下する。[3]互いに反応し合う官能基が粒子中と粒子外に別個に存在する場合、即ち、官能基の一種は粒子中に存在し、これと反応する別種の官能基は粒子とは独立して可塑剤中に溶解または分散さ

れた状態で存在している場合、反応速度は[2]よりもさらに低下する。[3]の中でもさらに、粒子中に存在する官能基がシェル部に局在する場合([3a])とコア部に局在する場合([3b])とを比較すると、[3b]の方が[3a]よりも遥かに反応速度が低下する。まとめると反応速度は[1]>[2]>>[3a]>>[3b]という順序になることが観察された。即ち、プラスチックの架橋反応では、化学的な反応性が同等であっても官能基どうしの隔離状態という物理的な要因が反応速度を大きく支配していることが確認された。この要因は、場合によっては化学的な反応性を上回る効果があることも確認された。

【0017】このように官能基の存在場所によって反応速度に大きな差が現れる理由は、プラスチックを加熱して粒子が膨潤を開始し、最終的には溶解してコアシェル構造のモルフォロジーが破壊されていく過程を考えると理解される。すなわち、プラスチックの粒子が十分に熱溶解するためには、官能基どうしの化学的な反応速度に較べたら遥かに長い時間を必要とするということである。こうした反応速度の比較は、それぞれのプラスチックを加熱したときのレオロジー挙動を測定することで確認される。

【0018】プラスチックにおいて架橋形成の反応速度が速すぎることは、重合体粒子の熱溶解が不十分うちに架橋が形成されてしまうことである。こうした架橋反応は、架橋を導入した本来の目的に合致しないものである。というのは本来、架橋は塗膜全体を結合させ、一体化された強靱な塗膜にすることが目的であり、そのためにはもともとは異なる粒子に存在していた高分子鎖どうしを均一に結合させることが必要である。しかるに、架橋形成が速すぎるタイミングで進行した場合、粒子の溶解が完全でないために粒子はその形状をまだ維持しており、官能基は最も近接した官能基と、即ち、同一の粒子内部で架橋結合を形成してしまうことになる。その結果、加熱過程は重合体粒子の熱溶解を目的としていながら、むしろ重合体粒子そのものを熱溶解しない架橋粒子に変換させる操作になってしまっている。いったん粒子内部で架橋してしまった架橋粒子はそれ以上どんなに加熱を加えても熱溶解はできず、したがってどんなに加熱を加えても成膜状態は進行しない。

【0019】こうした観察結果より、プラスチック用の重合体粒子の設計において、互いに反応し合う官能基を熱溶解が十分に行われるまでは反応できない場所に隔離しておくことが理想的であることが結論される。即ち、一方の官能基を粒子の中心部即ち、コア部に配置し、もう一方の官能基を可塑剤中に存在させることである。したがって本発明では、プラスチックの一般的な成膜条件である200℃以下の温度範囲において反応し得る反応性官能基(F1)および(F2)の組合せを選択し、このうち一種の反応性官能基(F1)を重合体粒子(A)の

コア部に存在させ、かつ反応性官能基(F2)を重合体粒子(A)に存在させないことが重要であり、かつ反応性官能基を可塑剤に溶解あるいは分散された化合物

(C)の1分子中に2個以上存在させることが必要である。化合物(C)の1分子中に反応性官能基(F2)が2個以上必要な理由は、架橋結合の形成のためである。

【0020】本発明において、反応性官能基(F1)を重合体粒子(A)のシェル部に存在させない別の理由は、プラスチックの貯蔵安定性を維持するためにある。すなわち、反応性官能基(F1)がシェル部に存在する場合、即ち、粒子表面に反応性官能基が露出されている場合、反応性官能基(F1)と可塑剤中に溶解あるいは分散されている化合物(C)に存在する反応性官能基(F2)とがプラスチック貯蔵中に徐々に反応して結合を生成し、プラスチック全体を架橋により高分子量化して増粘させ、最終的にはゲル化してしまうためである。したがってプラスチックの貯蔵安定性を良好に維持するためには、反応性官能基どうしを貯蔵中において接触させないことが必要であり、そのためには反応性官能基(F1)を重合体粒子表面に存在させず、コア部に存在させることが必要である。

【0021】本発明で用いるコアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子(A)は、その平均一次粒子径が400nm以上であり、かつコア部とシェル部の比率がこれらを形成するモノマーのモル比率に換算してコア部(Mc)/シェル部(Ms)=30/70~70/30であることが好ましい。この意図するところは、コア部に含有された反応性官能基(F1)が十分な厚みを有するシェル部により完全に被覆されてプラスチックとしての貯蔵安定性を維持でき、かつ加熱時の熔融速度が過度に低下しないためにある。コア部の比率が30%未満である場合、反応性官能基(F1)の絶対量が不足するため塗膜における架橋密度が低下して改良効果が期待できないこと、および相対的にシェル部の比率が高くなりすぎるため、加熱成膜過程において重合体粒子が熔融して反応性官能基(F1)を露出するのに要する時間が長くなりすぎて、定められた加熱条件内で架橋結合を形成することができなくなる等の弊害が発生するため好ましくない。逆にコア部の比率が70%より高い場合、実質的なシェル部の厚みが不足し、コア部を完全に被覆することが難しくなるため、反応性官能基(F1)が粒子表面に露出される確率が高くなりプラスチックの貯蔵安定性を低下させる。また加熱成膜過程において反応性官能基(F1)を露出するタイミングが速くなりすぎるため、重合体粒子の十分な熱熔融が実現できない等の弊害が発生しやすいため好ましくない。

【0022】一方、重合体粒子(A)の平均一次粒子径が400nm未満の場合、実質的なシェル部の厚みが不足し、加熱成膜過程において反応性官能基(F1)を露出するタイミングが速くなりすぎるため、重合体粒子の

十分な熱熔融が実現できないという弊害が発生しやすい。また、重合体粒子(A)の平均一次粒子径が400nm未満の場合、一定の質量を与える重合体の比表面積が、粒子径がこれより大きい場合に較べて大幅に大きいため、プラスチックの粘度が増加して作業性が低下するという弊害があるため好ましくない。

【0023】本発明における反応性官能基(F1)と反応性官能基(F2)の好ましい組合せは、(F1)+(F2)の順序で、エポキシ基+アミノ基、エポキシ基+カルボキシル基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、β-ケトエステル基+エポキシ基、カルボキシル基+エポキシ基、水酸基+ブロックイソシアネート基、水酸基+エポキシ基である。さらに好ましくは(F1)+(F2)の順序でエポキシ基+アミノ基、β-ケトエステル基+ブロックイソシアネート基、水酸基+ブロックイソシアネート基である。これらの官能基の組合せは反応性が十分に高く、200℃以下のプラスチック成膜温度において架橋結合を速やかに形成する能力を有している。同時にこれらの反応性官能基(F1)は実質的に自己架橋性を有さないため、重合体粒子が熔融する前に粒子内で架橋結合を形成することを防ぐことも可能である。これらの点で、上記の官能基群は本発明の主旨において好適である。反応性官能基(F1)として不適当なものは自己架橋性の官能基、例えば、メチロール基、エーテル化メチロール基などである。これらの官能基は上述した【1】のケースに相当し、重合体粒子中のどのような場所に存在させようとも互いに反応し得るため重合体粒子の熔融を阻害する。また本発明で用いられるようなコアシェル構造の重合体粒子を製造する方法が一般的に水系媒体の乳化重合であることを考慮すると、水と反応して分解したり失活する官能基は反応性官能基(F1)として不適当である。反応性官能基(F1)としてここに挙げた官能基は、乳化重合中に比較的安定に重合体粒子中に含有させることができ、また該官能基を与えるモノマー群の種類も豊富で工業的に容易に入手できる。また反応性官能基(F2)としてここに挙げた官能基も、可塑剤に溶解もしくは分散できる化合物として多くの種類が工業的に用意されている。したがって目的とするプラスチックの用途や要求性能に応じて幅広く選択することができ、物性の最適化において好適である。

【0024】本発明において、コアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子(A)のコア部を形成するモノマーのうち反応性官能基(F1)を含有するモノマーの量は、コア部を形成するモノマーの総量に対して0.1~10.0mol%であることが好ましい。反応性官能基(F1)の量が0.1mol%よりも少ない場合には十分な架橋密度が得られないため、塗膜物性の改良効果が殆ど認められず不適当である。逆に反応性官能基(F1)の量が10.0mol%よりも多い場合には架橋密度が高くなりすぎ、塗膜は良好に可塑化されず柔軟性を失っ

て硬く脆いものとなる。したがってプラスチック塗膜の特徴である柔軟性やゴム弾性等の物性を得ることができないため好ましくない。同時に、架橋密度が高すぎる塗膜は可塑剤保持性が低位であるため、可塑剤が経時的にブリードアウトしてくる現象が見られる。これは塗膜の物性を損なうだけでなく、可塑剤による汚染などを引き起こすため好ましくない。

【0025】コア部を形成するモノマー組成の好ましい範囲は、コア部を形成するモノマーの合計を100mol%としたときに、メチルメタクリレートが20～84.9mol%、C2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが15～79.9mol%、反応性官能基（F1）を含有するモノマーが0.1～10.0mol%、その他の共重合可能なモノマーが20mol%である。メチルメタクリレートの比率が20mol%より低い場合、もしくは、C2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルの比率が79.9mol%より高い場合には、コア部の可塑剤に対する相溶性が高すぎてしまい、ゾル貯蔵中にコア部が可塑剤を吸収して膨潤し、ゾル粘度の上昇の原因となりやすい。逆に、メチルメタクリレートの比率が84.9mol%より高い場合、もしくはC2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルの比率が15mol%より低い場合には、コア部の可塑剤に対する相溶性が低すぎるため、塗膜の可塑剤保持性が不十分となり、可塑剤がブリードアウトする原因となりやすい。その他の共重合可能なモノマーは、用途によって異なる要求性能に応じて選択されるが、その共重合比率は最大でも20mol%であり、これ以上比率を上げるとコア部の可塑剤に対する相溶性が最適範囲から外れる可能性が高い。さらに好ましいモノマー組成の範囲は、コア部を形成するモノマーの合計を100mol%としたときに、メチルメタクリレートが20～69.9mol%、n-ブチル（メタ）アクリレート及び／又はi-ブチル（メタ）アクリレートが30～79.9mol%、エポキシ基または水酸基またはβ-ケトエステル基含有モノマーが0.1～10.0mol%、その他の共重合可能なモノマーが20mol%以下であり、この場合にはプラスチックの貯蔵安定性が40℃で10日以上という厳しい要求でも満足することができ、しかも可塑剤保持性に優れた塗膜を形成する。

【0026】シェル部を形成するモノマー組成の好ましい範囲は、シェルモノマーの合計を100mol%としたときに、メチルメタクリレートが50～95mol%、C2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが5～50mol%、その他の共重合可能なモノマーが20mol%以下である。メチルメタクリレートの比率が50mol%より低い場合、もしくはC2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコ

ールの（メタ）アクリル酸エステルが50mol%より高い場合には、シェル部の可塑剤に対する相溶性が高すぎるため、ゾル貯蔵中にシェル部が可塑剤を吸収して膨潤し、ゾル粘度の上昇の原因となったり、あるいは樹脂粒子が完全に可塑剤に溶解してゲル化してしまいやすい。逆にメチルメタクリレートの比率が95mol%より高い場合、もしくはC2～C8脂肪族及び／又は芳香族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが5mol%より低い場合には、シェル部の可塑剤に対する相溶性が低すぎるため、塗膜の可塑剤保持性が不十分となり、可塑剤がブリードアウトする原因となりやすい。その他の共重合可能なモノマーは、用途によって異なる要求性能に応じて選択されるが、その共重合比率は最大でも20mol%であり、これ以上比率を上げるとシェル部の可塑剤に対する相溶性が最適範囲から外れる可能性が高い。より好ましいモノマー組成の範囲は、シェルモノマーの合計を100mol%としたときに、メチルメタクリレートが60～95mol%、n-ブチル（メタ）アクリレート及び／又はi-ブチル（メタ）アクリレートが5～40mol%、その他の共重合可能なモノマーが20mol%以下であり、この場合にはプラスチックの貯蔵安定性が40℃で10日以上という厳しい要求でも満足することができ、しかも可塑剤保持性に優れた塗膜を形成する。

【0027】本発明で用いるコアシェル構造を有するアクリル系重合体粒子（A）の製造方法は特に限定せず、乳化重合、分散重合、微細懸濁重合、懸濁重合など広く利用することができるが、特に水系媒体中での重合により水系エマルジョンを製造し、これを乾燥して重合体固形分を回収する方法が一般的である。水系媒体中での重合方法としては乳化重合、特にシード粒子に対して段階的に重合を行うシード重合が一般的である。重合体固形分を回収する方法としては、噴霧乾燥法、凝固法、凍結乾燥法などが知られており、中でも噴霧乾燥法が一般的である。

【0028】本発明で用いる可塑剤（B）は特に限定せず、塩ビゾルで用いられている可塑剤等を広く利用することが可能である。具体的には、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-n-ヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-i-ノニルフタレート、ジ-i-デシルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤、ブチルベンジルフタレート等のアルキルベンジルフタレート系可塑剤、その他のフタレート系可塑剤、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジメチルアジベート、ジブチルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジ-i-デシルアジベート、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、ジブチルグリコールアジベート等のエーテル含有系可塑剤、トリメチルホスフェ

ート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスフェート等のホスフェート系可塑剤、さらに安息香酸エステル系可塑剤、フタル酸系エステルやアジピン酸系エステルなどのポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤などが利用できる。またこれらの可塑剤の複数を組合せて用いることも可能である。特に、C6～C10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルを主成分(50重量%以上)とすることが望ましい。また、C8～C9の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルを主成分(50重量%以上)とすることがさらに望ましい。

【0029】本発明で用いる反応性官能基(F1)を含むモノマーは特に限定しないが、例えば、反応性官能基(F1)がエポキシ基の場合、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等が利用できる。また反応性官能基(F1)がβ-ケトエステル基の場合、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート等が利用できる。また反応性官能基(F1)が水酸基の場合、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等が利用できる。また反応性官能基(F1)がカルボキシル基の場合、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等が利用できる。

【0030】本発明で用いるC2～C8脂肪族及び/又は芳香族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、エチル(メタ)クリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。本発明で用いられるその他の共重合可能なモノマーの例としては、スチレン、α-メチルスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。これらは、その用途によって異なる要求性能に応じて選択される。例えば、硬度を重視する場合にはスチレンが、柔軟性を重視する場合は酢酸ビニルが好適である。

【0031】本発明で用いる反応性官能基(F2)を分子内に2個以上含有し、かつ可塑剤(B)に溶解または分散し得る有機化合物(C)としては、上述した要件を満たすものであれば特に限定されない。例えば反応性官能基(F2)がアミノ基の場合、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン類、脂肪酸ダイ

マーにエチレンジアミン等のポリアミン類をアミド化した脂肪酸変性ポリアミドアミン類、他には一般的にエポキシ樹脂の硬化剤として用いられている化合物のうち上記条件を満足するもの等を任意に用いることができる。反応性官能基(F2)がブロックイソシアネート基の場合、トリレンジイソシアネート等の芳香族系あるいはアルキレンジイソシアネート等の脂肪族系のイソシアネートに対してブロック成分としてアルキル置換フェノール等を反応させた化合物等が挙げられる。反応性官能基(F2)がエポキシ基の場合、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。反応性官能基(F2)がカルボキシル基の場合、カルボキシル基含有モノマーを他のモノマーと共重合させて得られるカルボキシル基含有ポリマー等が挙げられる。

【0032】本発明のプラスチゾル組成物は用途に応じて各種の充填剤などを配合することが可能である。充填剤の例としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ガラス粉末、酸化アルミニウムなどが挙げられる。また上記以外の添加剤の例としては、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、ミネラルターベン、ミネラルスピリット等の希釈剤、さらに消泡剤、防霉剤、抗菌剤、消臭剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤などを配合することが可能である。

【0033】本発明のプラスチゾル組成物は塩ビゾルと同様の多くの用途に用いることが可能である。用途の例としては、自動車用ボディーシーラー、自動車用アンダーコート、壁紙、クッションフロアー、化粧材、タイルカーベットバックング材などの床材、玩具、食品見本、雑貨、接着剤、鋼板塗料、ディップコート用塗料などが挙げられる。また本発明のプラスチゾル組成物を加工する方法としては、例えばカレンダー加工、スラッシュ加工、ディップ加工、スプレー加工、ロール加工などが挙げられる。

【0034】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて説明する。実施例中の評価方法は特に言及しない限り以下の通りである。

【0035】[粘度]調製されたプラスチゾルを25℃に調温した後、BH型粘度計を用いて粘度(Pa・s)を測定した(7号ロータ、20rpm)。粘度計の目盛の読みは回転を開始してから1分後の値を用いた。評価基準は以下の通りである。

充填剤を配合した場合

◎: 20未満

○: 20以上30未満

△: 30以上50未満

×: 50以上

50 充填剤を配合しない場合

◎: 15未満

○: 15以上25未満

△: 25以上40未満

×: 40以上

【0036】〔貯蔵安定性〕調製されたプラスチゾルの粘度を測定した後、密閉して40℃の恒温槽へ10日間保管した。その後、恒温槽から取り出して25℃に調温した後、粘度を測定し、初期の粘度に対する増粘率(%)を次式により求めた。

増粘率 = (〔貯蔵後の粘度〕 - 〔初期粘度〕) / 〔初期粘度〕 × 100 評価基準は以下の通りである。

充填剤を配合した場合

◎: 30%未満

○: 30%以上60%未満

△: 60%以上100%未満

×: 100%以上

充填剤を配合しない場合

◎: 50%未満

○: 50%以上100%未満

△: 100%以上150%未満

×: 150%以上

【0037】〔塗膜作成、強度及び伸度の測定〕調製されたプラスチゾルを剥離剤を塗布したガラス板(厚み2mm)の上に塗布厚2mmになるよう均一に塗布した。これを140℃のオーブンにて20分間加熱して塗膜を得た。これをダンベル3号の形状に切り出し、テンシロン測定機により引張試験(引張速度200mm/分)を行い、強度(MPa)と伸度(%)を測定した。評価基準は以下の通りである。

強度

充填剤を配合した場合

◎: 2.0以上

○: 1.5以上2.0未満

△: 1.0以上1.5未満

×: 1.0未満

充填剤を配合しない場合

◎: 3.5以上

○: 2.5以上3.5未満

△: 1.5以上2.5未満

×: 1.5未満

伸度

充填剤を配合した場合

◎: 200以上

○: 150以上200未満

△: 100以上150未満

×: 100未満

充填剤を配合しない場合

◎: 200以上

○: 150以上200未満

△: 100以上150未満

×: 100未満

【0038】〔可塑剤保持性〕上記手法により得られた塗膜を25℃にて1週間保管した後、塗膜表面からの可塑剤のブリードアウトを目視にて評価した。評価基準は充填剤を配合した場合も配合しない場合もともに以下の通りである。

○: ブリードアウト無

×: ブリードアウト有

【0039】〔実施例1〕

＜アクリル系重合体粒子(A1)の調製＞5リットルの4つ口フラスコに攪拌翼、温度計、冷却管、窒素通気管を装着し、そこに純水(1200g)を投入し、150rpmで攪拌しながら窒素ガス通気を十分に行った。その後、メチルメタクリレート(24.0g)、n-ブチルメタクリレート(24.0g)を投入し、内温が80℃になるよう昇温した。内温が80℃に達したところで、過硫酸カリウム(0.60g)を純水(24.0g)に溶解した開始剤水溶液を投入し、重合を開始した。内溶液は数分で白濁し、単分散性に優れたシード粒子を与えた。開始剤水溶液を投入してから30分後に、メチルメタクリレート(336.7g)、n-ブチルメタクリレート(341.3g)、グリシジルメタクリレート(34.1g)、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(商品名:ベレックスO-TP(花王(株))、6.00g)、純水(300.0g)を混合した乳化液を内温を80℃に保持したまま2時間かけて滴下し、その後1時間保持してコア部の重合を完了した。引き続き、メチルメタクリレート(499.0g)、n-ブチルメタクリレート(145.1g)、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(商品名:ベレックスO-TP(花王(株))、6.00g)、純水(300.0g)を混合した乳化液を、内温を80℃に保持したまま2時間かけて滴下し、その後1時間保持してシェル部の重合を完了した。得られたアクリル系重合体エマルションは、固形分44%、体積平均粒子径660nm、個数平均粒子径640nmであり、体積平均粒子径/個数平均粒子径=1.03であり高い単分散性を示した。次に、このアクリル系重合体エマルションをスプレードライヤーを用いて粉体化し、残存水分率が1.0重量%未満の乾燥されたアクリル系重合体粒子(A1)を得た。

【0040】＜プラスチゾルの評価および塗膜の評価＞得られたアクリル系重合体粒子(A1)100重量部に対し、ジイソニルフタレート140重量部、炭酸カルシウム100重量部、脂肪酸ダイマー変性ポリアミドアミン5.0重量部を配合し、ディスパーミキサーにて熱がかからないように注意しながら攪拌し、さらに減圧脱泡を行うことにより、重合体粒子(A1)が可塑剤中に良好に分散されたプラスチゾルを得た。得られたプラスチゾルの粘度は16.2Pa・s、貯蔵安定性は17%と良好であった。このプラスチゾルから得られた塗膜の

強度は2.5MPa、伸度は380%であり、可塑性保持性は良好であった。

【0041】[実施例2～25]

<重合体粒子(A2)～(A21)の製造>上記アクリル系重合体粒子(A1)の場合と同様にして、表1に記載されたモノマー組成により重合体粒子(A2)～(A21)を得た。これらの重合体粒子の一次粒子の平均粒子径を、表1に併せて記載する。これらの重合体粒子を用いて、表2～4に示した配合処方に従ってプラスチックを調製し、評価を行った。その結果を表5に示した。10

但し、実施例25は充填剤を配合しないでプラスチックを作成して評価を行い、その結果を表6に示した。

【0042】[比較例1～11] 比較例1～11で用いた重合体粒子(A22)～(A26)は以下のようにして調製した。

<重合体粒子(A22)～(A23)の調製>特開平6-322218号公報に記載された手法におおよそ従い、以下のようにして重合体粒子(A22)を調製した。すなわち、実施例1と同様の手法によりシード粒子を調製した後、メチルメタクリレート(475.0 20 g)、グリシジルメタクリレート(25.0 g)の混合物を該シード粒子分散液に滴下し、重合を行った。得られた重合体エマルジョンの固形分あたり4重量%の水酸化ナトリウムを添加し、95℃で5時間加水分解を行い、粒子表面にカルボキシル基が分布する重合体粒子の分散液を得た。このpHを希塩酸にて酸性に調整し、凝固法により固形分を回収し、重合体粒子(A22)を得た。同様の手法により、モノマー組成をメチルメタクリレート(400.0 g)、n-ブチルアクリレート(60.0 g)、N-メチロールアクリルアミド(50.0 30 g)に変更し、重合体粒子(A23)を得た。

【0043】<重合体粒子(A24)～(A25)の調製>特開平7-157622号公報に記載された手法におおよそ従い、以下のようにして重合体粒子(A24)

を調製した。すなわち、メチルメタクリレート(360.0 g)、スチレン(50.0 g)、アクリル酸(15.0 g)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(25.0 g)の混合物を分散剤の存在下で微細懸濁重合を行い、重合体分散液を得た。これを実施例1と同様の手法によりスプレードライを行って重合体粒子(A24)を得た。同様の手法により、モノマー組成をメチルメタクリレート(350.0 g)、スチレン(50.0 g)、n-ブチルアクリレート(35.0 g)、アクリル酸(15.0 g)、N-ブトキシメチルアクリルアミド(25.0 g)に変更し、重合体粒子(A25)を得た。

【0044】<重合体粒子(A26)の調製>特開平7-25953号公報に記載された手法におおよそ従い、重合体粒子(A26)を調製した。すなわち、実施例1と同様の手法により調製されたシード粒子に対して、コア部を形成するモノマーとしてスチレン(150.0 g)を、さらにシェル部を形成するモノマーとしてスチレン(70.0 g)、メチルメタクリレート(15.0 20 g)、メタクリル酸(15.0 g)の混合物を滴下し、重合を行った。得られた重合体エマルジョンを実施例1と同様の手法によりスプレードライし、重合体粒子(A26)を得た。

<プラスチックの評価および塗膜の評価>比較例1、4、6、8、10は充填剤を配合しないでプラスチックを作成し、評価を行った。比較例2、3、5、7、9、11は充填剤を配合してプラスチックを作成し、評価を行った。また比較例1～11については重合体(A22)～(A26)を調製するときに参考にした公開特許公報に記載された可塑性と同じものを使用した。プラスチックの配合処方は表4に示した。また得られたプラスチックおよび塗膜の物性は表6に示した。

【0045】

【表1】

番号	コア部モノマー (M _c)	シェル部モノマー (M _s)	M _c /M _s	平均 粒子径
A 1	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	660nm
A 2	MMA/nBMA/AAEM 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	640nm
A 3	MMA/nBMA/4HBA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	650nm
A 4	MMA/nBMA/GMA 26/70/4	MMA/nBMA 90/10	50/50	650nm
A 5	MMA/nBMA/GMA 66/30/4	MMA/nBMA 70/30	50/50	650nm
A 6	MMA/IBMA/GMA 21/75/4	MMA/IBMA 85/15	50/50	660nm
A 7	MMA/IBMA/GMA 56/40/4	MMA/IBMA 65/35	50/50	650nm
A 8	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	70/30	620nm
A 9	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	30/70	680nm
A 10	MMA/nBMA/GMA 75/21/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	640nm
A 11	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 55/45	50/50	650nm
A 12	MMA/nBMA/GMA 90/8/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	640nm
A 13	MMA/nBMA/GMA 10/88/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	650nm
A 14	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA 100	50/50	640nm
A 15	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 40/60	50/50	600nm
A 16	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	110nm
A 17	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	20/80	610nm
A 18	MMA/nBMA/GMA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	80/20	680nm
A 19	MMA/nBMA/GMA 59.95/40/0.05	MMA/nBMA 83/17	50/50	640nm
A 20	MMA/nBMA/GMA 50/35/15	MMA/nBMA 83/17	50/50	650nm
A 21	MMA/nBMA/MAA 56/40/4	MMA/nBMA 83/17	50/50	640nm

【0046】表1中の略号は以下の通りである。

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：n-ブチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート

30 4HBA：4-ヒドロキシブチルアクリレート

MAA：メタクリル酸

【0047】

【表2】

	重合体粒子	可塑剤	充填剤	化合物
実施例1	A1 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例2	A2 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	ブツタインアネート (5.0)
実施例3	A3 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	ブツタインアネート (5.0)
実施例4	A1 (100)	DOP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例5	A4 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例6	A5 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例7	A6 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例8	A7 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例9	A8 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例10	A9 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例11	A10 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例12	A11 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)

【0048】表2中の略号は以下の通りである。

* CaCO₃ : 炭酸カルシウム

DINP : ジイソノニルフタレート

20 【0049】

DOP : ジ-2-エチルヘキシルフタレート

* 【表3】

	重合体粒子	可塑剤	充填剤	化合物
実施例13	A12 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例14	A13 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例15	A14 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例16	A15 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例17	A16 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例18	A17 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例19	A18 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例20	A19 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例21	A20 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	変性α-アミドアミン (5.0)
実施例22	A21 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂 (5.0)
実施例23	A1 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	α-アミドアミン(2.0)
実施例24	A1 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	ヘキサメチレンジアミン(2.0)

【0050】表3中の略号は以下の通りである。

40 【0051】

DINP : ジイソノニルフタレート

【表4】

CaCO₃ : 炭酸カルシウム

	重合体粒子	可塑剤	充填剤	化合物
実施例 25	A1 (100)	DINP (100)	—	変性 [*] アミト [*] アミン (5.0)
比較例 1	A22 (100)	BPBG (100)	—	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 2	A22 (100)	BPBG (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 3	A22 (100)	BPBG (140)	CaCO ₃ (100)	変性 [*] アミト [*] アミン (5.0)
比較例 4	A23 (100)	BBP (100)	—	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 5	A23 (100)	BBP (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 6	A24 (100)	ATBC (100)	—	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 7	A24 (100)	ATBC (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 8	A25 (100)	ATBC (100)	—	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 9	A26 (100)	ATBC (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 10	A26 (100)	DINP (100)	—	エポキシ樹脂(5.0)
比較例 11	A26 (100)	DINP (140)	CaCO ₃ (100)	エポキシ樹脂(5.0)

【0052】表4中の略号は以下の通りである。

DINP：ジイソノニルフタレート

BPBG：ブチルフタリルブチルグリコレート

BBP：ブチルベンジルフタレート

*ATBC：アセチルトリブチルシトレート

20 CaCO₃：炭酸カルシウム

【0053】

* 【表5】

	粘度 (Pa・s)	貯蔵安定性 (%)	強度 (MPa)	伸度 (%)	可塑剤 保持性
実施例 1	◎ (16.2)	◎ (17)	◎ (2.5)	◎ (380)	○
実施例 2	◎ (17.3)	◎ (19)	◎ (2.4)	◎ (320)	○
実施例 3	◎ (16.6)	◎ (18)	◎ (2.4)	◎ (330)	○
実施例 4	◎ (16.5)	◎ (22)	◎ (2.7)	◎ (290)	○
実施例 5	◎ (17.8)	◎ (24)	◎ (2.3)	◎ (320)	○
実施例 6	◎ (16.6)	◎ (20)	◎ (2.5)	◎ (330)	○
実施例 7	◎ (18.1)	◎ (26)	◎ (2.2)	◎ (330)	○
実施例 8	◎ (17.7)	◎ (21)	◎ (2.2)	◎ (320)	○
実施例 9	◎ (16.9)	◎ (20)	◎ (2.5)	◎ (310)	○
実施例 10	◎ (18.3)	◎ (19)	◎ (2.1)	◎ (290)	○
実施例 11	◎ (19.1)	◎ (24)	◎ (2.4)	○ (180)	○
実施例 12	○ (24.8)	○ (52)	○ (1.9)	◎ (330)	○
実施例 13	◎ (17.3)	◎ (23)	◎ (2.3)	○ (190)	○
実施例 14	◎ (16.9)	○ (44)	○ (1.9)	◎ (320)	○
実施例 15	◎ (17.0)	◎ (28)	◎ (2.6)	○ (170)	○
実施例 16	○ (27.9)	○ (49)	○ (1.8)	◎ (290)	○
実施例 17	○ (25.5)	○ (50)	◎ (2.5)	◎ (280)	○
実施例 18	◎ (17.0)	◎ (26)	◎ (2.4)	○ (180)	○
実施例 19	○ (29.1)	○ (58)	○ (1.7)	◎ (310)	○
実施例 20	◎ (18.1)	◎ (19)	○ (1.9)	◎ (270)	○
実施例 21	◎ (19.1)	◎ (20)	◎ (2.4)	○ (190)	○
実施例 22	◎ (18.9)	◎ (17)	○ (1.8)	◎ (380)	○
実施例 23	◎ (17.9)	◎ (23)	◎ (2.3)	◎ (280)	○
実施例 24	◎ (18.4)	◎ (28)	◎ (2.3)	◎ (260)	○

【0054】

* * 【表6】

	粘度 (Pa・s)	貯蔵安定性 (%)	強度 (MPa)	伸度 (%)	可塑剤 保持性
実施例25	◎ (13.5)	◎ (33)	◎ (3.9)	◎ (240)	○
比較例1	○ (19.1)	× (84)	△ (2.4)	△ (140)	○
比較例2	○ (20.2)	× (ゲル化)	× (0.4)	× (50)	○
比較例3	△ (42.4)	△ (90)	× (0.4)	× (40)	○
比較例4	○ (22.4)	× (ゲル化)	△ (2.2)	△ (140)	○
比較例5	○ (22.5)	× (ゲル化)	× (0.5)	× (70)	○
比較例6	○ (19.8)	× (ゲル化)	△ (2.3)	△ (120)	○
比較例7	○ (28.8)	× (ゲル化)	× (0.5)	× (60)	○
比較例8	○ (22.2)	× (ゲル化)	△ (2.4)	△ (130)	○
比較例9	○ (25.7)	× (ゲル化)	× (0.9)	× (90)	○
比較例10	○ (24.1)	× (220)	△ (2.2)	△ (130)	○
比較例11	○ (27.2)	× (ゲル化)	× (0.9)	× (90)	○

【0055】〔各実施例、比較例の考察〕

<実施例1、2、3>実施例1はコア部の反応性官能基としてエポキシ基を用い、これと反応する化合物として脂肪酸ダイマー変性ポリアミドアミンを用いたものである。プラスチックの粘度は16.2Pa・s、貯蔵安定性は17%と良好であった。このプラスチックから得られた塗膜の強度は2.5MPaときわめて良好であり、伸度および可塑剤保持性は良好であった。実施例2はコア部の反応性官能基としてβ-ケートエステル基を用い、これと反応する化合物としてブロックイソシアネートを用いたものである。これ以外のポリマー組成は実施例1と同じである。この場合にもプラスチックの粘度および貯蔵安定性ともに良好であり、塗膜の強度はきわめて良好であった。伸度および可塑剤保持性は良好であった。実施例3はコア部の反応性官能基として水酸基を用い、これと反応する化合物としてブロックイソシアネートを用いたものである。これ以外のポリマー組成は実施例1と同じである。この場合にもプラスチックの粘度および貯蔵安定性ともに良好であり、塗膜の強度はきわめて良好であった。伸度および可塑剤保持性は良好であった。

【0056】<実施例4>実施例4は実施例1と同じ重合体(A1)を用い、可塑剤をジソノニルフタレートからジ-2-エチルヘキシルフタレートに変更した場合である。この場合にもプラスチックの粘度および貯蔵安定性はともにきわめて良好で、塗膜の強度伸度および可塑剤保持性ともにきわめて良好であった。

【0057】<実施例5、6>実施例5および6は重合体の組成を変更した例である。実施例5ではコア部のn-ブチルメタクリレート比率を高くし、シェル部のn-

ブチルメタクリレート比率を低くした。実施例6では逆にコア部のn-ブチルメタクリレート比率を低くし、シェル部のn-ブチルメタクリレート比率を高くした。いずれの場合もプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度、伸度、可塑剤保持性はきわめて良好であり、この組成範囲内であれば物性がきわめて良好であることがわかる。

【0058】<実施例7、8>実施例7および8は重合体の組成を変更し、n-ブチルメタクリレートの替わりにi-ブチルメタクリレートを用いた例である。実施例7ではコア部のi-ブチルメタクリレート比率が高く、シェル部のi-ブチルメタクリレート比率が低い。逆に実施例8ではコア部のi-ブチルメタクリレート比率が低く、シェル部のi-ブチルメタクリレート比率が高い。いずれの場合もプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度、伸度、可塑剤保持性はきわめて良好であり、この組成範囲内であれば物性がきわめて良好であることがわかる。

【0059】<実施例9、10>実施例9および10は重合体のコア部とシェル部の比率を変更した例である。実施例9はコア部の比率が70mol%であり、実施例10はコア部の比率が30mol%である。いずれの場合もプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度、伸度、可塑剤保持性はきわめて良好であり、この組成範囲内であれば物性がきわめて良好であることがわかる。

【0060】<実施例11、12>実施例11および12は重合体の組成を変更した例である。実施例11はコア部のn-ブチルメタクリレート比率を実施例5の場合

よりもさらに低くしてある。この場合にはプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度、可塑剤保持性はきわめて良好であった。塗膜の伸度は実施例5に較べるとやや低下したが、良好であった。実施例12はシェル部のn-ブチルメタクリレート比率を実施例6の場合よりもさらに高くした例である。この場合には塗膜の伸度はきわめて良好であった。プラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度は実施例6に較べるとやや低下したが、良好であった。

【0061】<実施例13、14、15、16>実施例13～16も重合体の組成を変更した例である。実施例13はコア部のn-ブチルメタクリレート比率を実施例11の場合よりもさらに低くしてある。この場合にはプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度、可塑剤保持性はきわめて良好であった。塗膜の伸度はやや低下したが、良好であった。実施例14はコア部のn-ブチルメタクリレート比率を実施例5の場合よりもさらに高くしてある。この場合にはプラスチックの粘度、および塗膜の伸度はきわめて良好であった。プラスチックの貯蔵安定性、および塗膜の強度はやや低下したが、良好であった。実施例15はシェル部のn-ブチルメタクリレートを削除した場合である。この場合にはプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度はきわめて良好であった。塗膜の伸度はやや低下したが、良好であった。実施例16はシェル部のn-ブチルメタクリレート比率を実施例12よりもさらに高くした場合である。この場合には塗膜の伸度はきわめて良好であった。プラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度はやや低下したが良好であった。

【0062】<実施例17>実施例17は重合体粒子の平均粒子径を低下した例である。重合体の組成は実施例1と同じである。この場合には塗膜の強度、伸度、可塑剤保持性はきわめて良好であった。プラスチックの粘度、貯蔵安定性はやや低下したが良好であった。

【0063】<実施例18、19>実施例18および19はコア部とシェル部の比率を変更した例である。実施例18は実施例10の場合よりもさらにコア部の比率を低くして20mol%にした。この場合にはプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度はきわめて良好であった。塗膜の伸度はやや低下したが良好であった。実施例19は実施例9の場合よりもさらにコア部の比率を高くして80mol%にした。この場合には塗膜の伸度はきわめて良好であった。プラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度はやや低下したが良好であった。

【0064】<実施例20、21>実施例20および21はコア部の反応性官能基の量を変更した例である。実施例20および21とも反応性官能基としてエポキシ基を用いている。エポキシ基を与えるモノマーであるグリシジルメタクリレートの量をコア部を形成するモノマー

総量に対して、実施例20では0.05mol%に、実施例21では15.0mol%にした。実施例20ではプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の伸度はきわめて良好であった。塗膜の強度は実施例1の場合に比べてやや低下したが良好であった。実施例21ではプラスチックの粘度、貯蔵安定性、および塗膜の強度はきわめて良好であった。塗膜の伸度は実施例1に比べて低下したが良好であった。

【0065】<実施例22>実施例22は反応性官能基(F1)と(F2)の組合せを変更した例である。実施例1ではより好ましい組合せ例としてエポキシ基とアミノ基を用いたが、実施例22ではカルボキシル基とエポキシ基を用いている。カルボキシル基を与えるモノマーとしてメタクリル酸を用い、エポキシ基を有する化合物としてビスフェノール型エポキシ樹脂を用いた。この場合、プラスチックの粘度、貯蔵安定性、塗膜の伸度はきわめて良好であった。塗膜の強度は実施例1に比べるとやや低下したが良好であった。

【0066】<実施例23、24>実施例23および24は、実施例1と同じ重合体(A1)を用いて、これと反応させる化合物を変更した例である。実施例23では脂肪酸変性ポリアミドアミンの代わりにエチレンジアミンを用い、実施例24では脂肪酸変性ポリアミドアミンの代わりにヘキサメチレンジアミンを用いた。いずれの場合も、プラスチックの粘度、貯蔵安定性、塗膜の強度、伸度はきわめて良好であった。

【0067】<実施例25>実施例25は実施例1と同じ重合体(A1)を充填剤を配合せずに評価した例である。この場合には実施例1よりもさらに優れた塗膜の強度を示した。

【0068】<比較例1、2、3、4、5>比較例1～5は特開平6-322218号公報に記載された手法に従って調製された重合体粒子(A22)および(A23)を用い、それぞれ充填剤を配合した場合と配合しない場合に分けて評価した例である。ただし可塑剤は重合体の組成に適したものを選択する必要があるため、上記公報で指示された可塑剤を用いた。比較例1は重合体粒子(A22)を用いて充填剤を配合しないで評価した例であるが、この場合にはプラスチックの貯蔵安定性が不良で、また塗膜の強度がやや不足した。プラスチックの貯蔵安定性が不良になった理由は、重合体粒子の表面にカルボキシル基が存在しており、これがプラスチックに配合されたエポキシ樹脂と反応したためと考えられる。比較例2は同じ重合体(A22)を用いて充填剤を配合した例である。この場合には塗膜強度が著しく低下した。またプラスチックの貯蔵安定性も不良であった。これは配合する反応性化合物をエポキシ樹脂から脂肪酸変性ポリアミドアミンに変更した場合(比較例3)でも同様で、塗膜の強度が著しく低下した。このように充填剤を配合した場合に塗膜強度が著しく低下する理由は重合

体粒子のシェル部に反応性官能基が存在しているために重合体粒子の溶融が低下し、充填剤の空隙に重合体分子が浸透することを妨げているためと考えられる。比較例4は重合体粒子(A23)を用いて充填剤を配合しないで評価した例である。この場合にはプラスチックの貯蔵安定性は不良であり、塗膜強度もやや不足した。比較例5は同じ重合体粒子(A23)を用いて充填剤を配合して評価した例である。この場合にも比較例4に比べて塗膜強度の低下が著しかった。

【0069】<比較例6、7、8、9>比較例6～9は特開平7-157622号公報に記載された手法に従って調製された重合体粒子(A24)および(A25)を用いた例である。ただし可塑剤は重合体の組成に適したものを選択する必要があるため、上記公報で指示された可塑剤を用いた。比較例6および7は重合体粒子(A24)を用いた例である。反応性官能基としてカルボキシル基および水酸基を用い、反応性の化合物としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合している。比較例6は充填剤を配合しないで評価した例であるが、この場合にはプラスチックの貯蔵安定性が不良で、また塗膜強度もやや低下した。比較例7は同じ重合体粒子(A24)を用いて充填剤を配合した例である。この場合には比較例6に比べて塗膜の強度が著しく低下した。比較例8および9は重合体粒子(A25)を用いた例である。反応性官能基としてカルボキシル基およびエーテル化メチロール基を用い、反応性の化合物としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合している。比較例8は充填剤を配合しないで評価した例であるが、この場合にはプラスチックの貯蔵安定性が不良で、また塗膜強度が低下した。比較例9は同じ重合体粒子(A25)を用いて充填剤を配合した例であるが、この場合には比較例8に比べて塗膜の強度が著しく低下した。

【0070】<比較例10、11>比較例10および11は特開平7-25953号公報に記載された手法に従って調製された重合体粒子(A26)を用いた例である。反応性官能基としてカルボキシル基を用い、反応性の化合物としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いている。ただし可塑剤は重合体の組成に適したものを選択する必要があるため、上記公報で指示された可塑剤を用いた。比較例10は充填剤を配合しないで評価した例であり、プラスチックの貯蔵安定性が不良で、塗膜強度がやや不足した。比較例11は充填剤を配合して評価した例であり、この場合には比較例10に比べて塗膜の強度が著しく低下した。

【0071】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のアクリル系プラスチックは、反応性官能基による架橋系を導入する際に問題となっていた貯蔵安定性および塗膜強度を改良することができる。特に充填剤を多く配合した場合にもその効果は著しく、その工業的意義および効果は著大である。

【0072】特に、アクリル系重合体粒子(A)として、その平均一次粒子径が400nm以上、かつコア部とシェル部の比率を特定割合とすることにより、コア部に含有された反応性官能基(F1)が十分な厚みを有するシェル部により完全に被覆されてプラスチックとしての貯蔵安定性をより高く維持でき、かつ加熱時の溶融速度の過度の低下を防止できる。また、反応性官能基(F1)と反応性官能基(F2)の組合せを特定のものとすることにより、反応性がより高くなり、200℃以下のプラスチック成膜温度において架橋結合を速やかに形成できる。かつ、重合体粒子が溶融する前に粒子内での架橋結合の形成を防ぐこともできる。さらに、アクリル系重合体粒子(A)のコア部を形成するモノマーのうち反応性官能基(F1)を含有するモノマーの量を0.1～10.0mol%とすることにより、架橋密度を十分なものとして塗膜物性の改良効果が大きくなり、かつ、塗膜を良好に可塑化して柔軟性を有するものとすることができる。したがってプラスチック塗膜の特徴である柔軟性やゴム弾性等の物性を得ることができる。また、可塑剤の経時的なブリードアウトも防止できる。

【0073】特に、(A)アクリル系重合体粒子のコア部を形成するモノマーとして、請求項6記載のものとすることにより、ゾル貯蔵中におけるコア部の可塑剤の吸収による膨潤、ゾル粘度の上昇を防止できる。かつ、塗膜の可塑剤保持性が良好で、可塑剤のブリードアウトを防止できる。また、コア部の可塑剤に対する相溶性が好適である。また、(A)アクリル系重合体粒子のシェル部を形成するモノマーとして、請求項6記載のものとすることにより、シェル部の可塑剤に対する相溶性が適当で、ゾル貯蔵中のシェル部の可塑剤の吸収による膨潤、ゾル粘度の上昇、あるいはゲル化を防止できる。かつ、塗膜の可塑剤保持性が十分となり、可塑剤のブリードアウトを防止できる。また、シェル部の可塑剤に対する相溶性が適当になる。特に、請求項7記載の条件を満足することにより、プラスチックの貯蔵安定性が40℃で10日以上という厳しい要求でも満足することができ、しかも可塑剤保持性に優れた塗膜を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/10		C 0 8 L 33/10	
51/00		51/00	
C 0 9 D 133/10		C 0 9 D 133/10	

F ターム (参考) 4J002 AA064 BG04X BG05X BG06W
 BG06X BP031 CD003 CD054
 CF003 EH096 EH126 EH146
 EN037 EN047 EP017 ER007
 EW046 FD010 FD023 FD026
 FD090 FD144 FD147 GH01
 GJ01 GJ02 GL00 HA08
 4J026 AA17 AA38 AA43 AA45 AA48
 AA53 AA56 AA57 BA05 BA20
 BA25 BA27 BA30 BA31 BA32
 BA34 DA03 DA04 DB03 DB04
 EA08 EA09 EA10 FA03 FA07
 GA09 HE01
 4J034 BA03 DA01 DA05 DB03 DB07
 DP03 DP18 HA01 HA07 HC03
 HC12 HC61 HC71 HD03 HC10
 RA03 RA07 RA08 RA10
 4J036 AD01 AK09 AK11 DC02 FA01
 FB03 FB04 JA01 JA06 JA07
 KA03
 4J038 CG141 CH031 CH041 CH081
 DB062 DG262 GA02 GA03
 GA06 GA07 GA09 GA11 JA61
 JB04 JB05 JB12 KA10 MA03
 MA14 NA11 NA26 NA27
 4J100 AB02R AB03R AE18S AG04R
 AJ01S AJ02S AJ08S AL03P
 AL03Q AL04Q AL08Q AL08S
 AL09S AL10S AL11Q AM02R
 AM15R BA14S BA15S BC04Q
 BC43Q BC54S CA05 CA06
 EA11 FA34 JA01 JA03 JA67

THIS PAGE BLANK (USPTO)